

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-308041**

(43)Date of publication of application : **02.11.2001**

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B24B 37/00
B24B 57/02
C09K 3/14
H01L 21/3205

(21)Application number : **2000-116864**

(71)Applicant : **ASAHI KASEI CORP**

(22)Date of filing : **18.04.2000**

(72)Inventor : **TAKAHASHI HIDEAKI**

(54) COMPOSITION FOR METAL FILM POLISHING ON SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for metallic polishing, a planarizing method for the metal film on a semiconductor substrate using the composition and a manufacturing method for the semiconductor substrate, in which the metal film can be polished at a high speed, a polishing selectively, a step difference planarity of the metal film and an insulating film are superior, and generation of defects of a polished surface such as scratch, dishing and so on can be suppressed.

SOLUTION: A composition for metallic polishing uses a polishing material having a photocatalyst property and low crystallized fine cellulose as required, and active beam is irradiated, when those are used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-308041

(P2001-308041A)

(43)公開日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D	3 C 0 4 7
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H	3 C 0 5 8
57/02		57/02		5 F 0 3 3
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D	
			5 5 0 Z	
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願2000-116864(P2000-116864)

(22)出願日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 高橋 秀明

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体基板上の金属膜研磨用組成物

(57).【要約】

【課題】 半導体基板上の金属膜を平坦化する工程において、金属膜を高速に研磨し、かつ金属膜／絶縁膜の研磨選択性および段差平坦性に優れ、スクラッチ、ディッシング等研磨面の欠陥の発生も抑制できる金属研磨用組成物およびそれを用いてなる半導体基板上の金属膜の平坦化方法ならびに半導体基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属研磨用組成物として、光触媒性能を有する研磨材および必要に応じて低結晶性微細セルロースを用い、使用するに当り活性光線を照射する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒性能を有する研磨材と水を含んでなる研磨用組成物であって、使用するに当り活性光線を照射することを特徴とする半導体基板上の金属膜研磨用組成物。

【請求項2】 光触媒性能を有する研磨材、低結晶性微細セルロースおよび水を含んでなる研磨用組成物であって、使用するに当り活性光線を照射することを特徴とする半導体基板上の金属膜研磨用組成物。

【請求項3】 光触媒性能を有する研磨材が酸化チタン (TiO_2)、もしくは酸化チタンと二酸化ケイ素、酸化アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムからなる群より選ばれる酸化物との複合酸化物であることを特徴とする請求項1～2記載の半導体基板上の金属膜研磨用組成物。

【請求項4】 低結晶性微細セルロースが、平均重合度 (DP) : 100 以下、セルロース I 型結晶成分の分率が 0.1 以下、セルロース II 型結晶成分の分率が 0.4 以下であり、かつ構成するセルロース粒子の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下である請求項2～3記載の半導体基板上の金属膜研磨用組成物。

【請求項5】 PHが7以下のスラリー状態で用いることを特徴とする請求項1ないし4記載の半導体基板上の金属膜研磨用組成物。

【請求項6】 半導体基板上の金属膜がアルミニウム、銅、タングステン、チタニウム、タンタル、アルミニウム合金、銅合金、窒化チタニウム、窒化タンタルから選ばれた金属膜であることを特徴とする請求項1～5記載の半導体基板上の金属膜研磨用組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の半導体基板上の金属膜研磨用組成物を用いてなることを特徴とする半導体基板上の金属膜の平坦化方法。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の半導体基板上の金属膜研磨用組成物を用いてなることを特徴とする半導体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体基板上に形成された金属膜を欠陥を発生させずに高速に研磨し、しかも金属膜／絶縁膜の研磨選択性に優れ、平坦性の極めて高い研磨面を得る研磨用組成物、およびそれを用いてなる半導体基板上の金属膜の平坦化方法、ならびに半導体基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSI技術の急速な進展により、集積回路は益々微細化や多層配線化の傾向にある。集積回路における多層配線化は、半導体表面の凹凸を極めて大きくし、これが集積回路の微細化とも間違って断線や電気容量の低下、エレクトロマイグレーションの発生などをもち、歩留まりの低下や信頼性上の問題をきたす原因

2

となっている。このため、これまでに多層配線基板における金属配線や層間絶縁膜を平坦化する種々の加工技術が開発されてきており、その一つにCMP (Chemical Mechanical Polishing: 化学機械的研磨) 技術がある。CMP技術は、半導体製造において層間絶縁膜の平坦化、埋め込み配線形成、プラグ形成等に必要となる技術である。

【0003】 CMPは、通常半導体材料からなる平坦なウェハをポリッシングプラテンに装着し、湿ったポリッシングパッドに対し一定の圧力で押し付けながらポリッシングプラテンおよびポリッシングパッド各々を回転することにより行われる。この時ウェハとポリッシングパッドの間に導入される研磨用組成物により、配線や絶縁膜の凸部を研磨し平坦化を行う。従来より、半導体基板の金属膜の研磨には種々の研磨用組成物や研磨方法の提案がなされている。例えば半導体基板上に形成されたアルミニウム等金属膜の研磨用組成物としては、酸化アルミニウムをPH3以下の硝酸水溶液中に分散してなる研磨用組成物 (米国特許第4,702,792号)、酸化アルミニウムや酸化ケイ素を硫酸、硝酸、酢酸等の酸性水溶液と混合してなる研磨用組成物 (米国特許第4,944,836号) がある。また、酸化アルミニウムを過酸化水素とリン酸水溶液中に分散した研磨用組成物 (米国特許第5,209,816号) など、酸化アルミニウムまたは酸化ケイ素等の研磨材と、過酸化水素等の酸化剤よりなる研磨用組成物が通常使用されている。しかしながら、半導体基板上の金属膜の平坦化に酸化アルミニウムを用いた場合、 α 型では高い研磨速度を示す反面、金属膜や絶縁膜の表面にマイクロスクラッチやオレンジピール等の欠陥を発生させることがあった。一方、 γ 型や非晶質アルミナまたは酸化ケイ素等の研磨材を用いた場合、金属膜や絶縁膜の表面のマイクロスクラッチやオレンジピール等の欠陥発生を抑えることができるが、金属膜の研磨に際して十分な研磨速度が得られないという問題があった。また酸化ケイ素の場合、酸性領域では表面電荷が不安定になることから粒子の凝集が起こり、マイクロスクラッチ等の表面欠陥が発生し易くなるという問題があった。この他にも、前述のように液状酸化剤である過酸化水素を用いた場合や、過硫酸アンモニウム等の金属エッチャントを用いた場合 (特開平6-313164号)、ウェットエッチングが過度に進むことによりディッシングやピット、ボイド等の欠陥が発生するなど実用化に際し問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、半導体基板上の金属膜を高速に研磨し、かつ段差部の平坦性やウェハ一面内の均一性に優れ、また研磨微粒子の分散安定性が極めて良好なことやエッチング性能の抑制が可能であることから被研磨面の欠陥発生を抑制し、金属膜／絶縁膜の研磨選択性にも優れる金属膜研磨用組成物およびそ

3

れを用いてなる平坦化方法、ならびに半導体基板の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、活性光線の照射により酸化力を発現する光触媒性能を有する研磨材が半導体基板上の金属膜の研磨において有効であることを見出し、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は第1に光触媒性能を有する研磨材と水、もしくはさらに低結晶性微細セルロースを含んでなる研磨用組成物であって、使用するに当り活性光線を照射することを特徴とする半導体基板上の金属膜研磨用組成物、第2に光触媒性能を有する研磨材と水、もしくはさらに低結晶性微細セルロースを含んでなる研磨用組成物を用い研磨する際に、該組成物に活性光線を照射することを特徴とする半導体基板上の金属膜の平坦化方法、第3に光触媒性能を有する研磨材と水、もしくはさらに低結晶性微細セルロースを含んでなる研磨用組成物を用い研磨する際に、該組成物に活性光線を照射することを特徴とする半導体基板の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明について、以下に具体的に説明する。本発明の金属膜研磨用組成物は、光触媒性能を有する研磨材を含むことを特徴とする。光触媒性能を有する研磨剤としては、例えばTiO₂、SrTiO₃、ZnO、CdS、GaP、InP、GaAs、BaTiO₃、BaTiO₄、BaTi₄O₉、K₂NbO₃、Nb₂O₅、Fe₂O₃、Ta₂O₅、WO₃、SnO₂、K₃Ta₃Si₂O₃、Bi₂O₃、BiVO₄、NiO、Cu₂O、SiC、MoS₂、InPb、RuO₂、KTaO₃等の光触媒化合物、もしくはこれらの群から選ばれる少なくとも1種の光触媒化合物と二酸化ケイ素、酸化アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムより選ばれる酸化物とからなる複合酸化物等が挙げられる。これらの光触媒のうち、酸化チタンは無毒であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の3つの結晶形が知られているが、これらのうちのいずれを使用してもよい。光触媒性能を有する研磨剤として光触媒化合物をそのままの形で用いる場合、その製法は一般に公* 40

$$[\eta] = 3.85 \times 10^{-2} \times MW^{0.76}$$

$$DP = MW / 162$$

【0009】また、セルロースI型結晶成分の分率(χ_1)とは、セルロース分散体を乾燥して試料を粉状に粉砕し錠剤に成形し、線源CuK α で反射法で得た広角X線回折図において、セルロースI型結晶の(110)面ピークに帰属される $2\theta = 15.0^\circ$ にける絶対ピーク強度 h_0 と、この面間隔におけるベースラインからのピーク強度 h_1 から下記(3)式によって求められる値を意味する。またセルロースII型結晶成分の分率(χ

4

*知の方法が適用できる。例えば酸化チタンの場合、硫酸法または塩酸法により焼成過程を経て粉体とする方法や、硫酸チタンや四塩化チタンの水溶液を加熱加水分解した後、中和処理等により水中に分散させたヒドロゾルとする方法がある。

【0007】一方、光触媒性能を有する研磨剤として光触媒化合物と二酸化ケイ素、酸化アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムより選ばれる酸化物との複合酸化物を用いる場合その調整方法としては、固相反応、共沈法、含浸法、気相法等の公知の方法が適用できる。例えば酸化チタンと二酸化ケイ素の複合酸化物の場合、フュームドシリカ、コロイダルシリカ等のシリカ粒子を適当な分散媒中でチタンアルコキシドを用いて複合化させる方法や、酸化チタン粒子を適当な分散媒中でハイドロジェンシリコーンポリマーで修飾した後焼成して調整する方法、また両者の原料アルコキシドの加水分解速度を制御して均質な複合酸化物を調整する配位化学的ゾルゲル法等を挙げることができる。

【0008】光触媒性能を有する研磨剤は通常、光散乱法により測定した平均粒子径が約15 μ m以下のものが好適に用いられる。本発明における金属膜研磨用組成物には、低結晶性微細セルロースを含有させることができる。これにより研磨材粒子の分散安定性が向上し、粒子凝集に起因する研磨面のスクラッチ傷が抑制されると共に、金属膜/絶縁膜の研磨選択性も向上する。また、適度な増粘効果によりスラリー粒子の研磨面への保持性が良好となりスラリー消費量が削減でき、さらに良好な分散性から使用済みスラリーは回収した後も再使用できるなど低コスト化が図れるという特徴も発揮される。本発明に用いられるセルロースは、平均重合度(DP):100以下、セルロースI型結晶成分の分率が0.1以下、セルロースII型結晶成分の分率が0.4以下であり、かつ構成するセルロース粒子の平均粒径が5 μ m以下という低重合度、低結晶性に特徴がある。ここで平均重合度(DP)は、乾燥セルロース試料をカドキセンに溶解した希釈セルロース溶液の比粘度をウベローデ型粘度計で測定し(25℃)、その極限粘度数 $[\eta]$ から下記粘度式(1)および換算式(2)により算出される値である。

$$(1)$$

$$(2)$$

II)も同様に、乾燥セルロース試料を粉状に粉砕し錠剤に成形し、線源CuK α で反射法で得た広角X線回折図において、セルロースII型結晶の(110)面ピークに帰属される $2\theta = 12.6^\circ$ にける絶対ピーク強度 h_0 *と、この面間隔におけるベースラインからのピーク強度 h_1 *から下記(4)式によって求められる値を意味する。

50

5

$$x_1 = h_1 / h_0$$

$$x_{11} = h_1 * / h_0 *$$

【0010】上記セルロースの平均粒子径は、水中における粒子間会合を可能な限り切断した状態で、レーザー回折式等の光散乱法方式により測定した値を示すものであり、具体的にはセルロース濃度が約0.5重量%になるように水で希釈した後、15000rpm以上の能力を持つブレンダーで10分間混合処理を行い均一な分散液とし、次にこれを30分間超音波処理をした試料を測定したものである。上記セルロースの含量は、使用するパッド等の条件により異なるが、概ね組成物の全重量に対して0.1~5重量%の範囲で用いられる。0.1重量%より少ないと添加による効果が十分えられず、また5重量%を越えると得られる組成物の粘度が高くなり過ぎ、取扱い上不具合が生じる。

【0011】本発明は、光触媒性能を有する研磨材を含む研磨用組成物を使用するに当り、活性光線を照射することを特徴とする。すなわち、この活性光線の照射により初めて光触媒性能を有する研磨材が化学的研磨性能を発現し、効率的な金属膜の研磨が実施される。従って本発明の場合、従来用いられるようなエッチング剤としての酸化剤の添加は必須ではないため、ディッシングやピットといったこれまでオーバーエッチングにより引き起こされた欠陥の発生が抑制され、また酸化剤共存下で問題であった、性能の経時的な劣化も防止できる。さらに研磨材自体が化学作用を有することから、研磨材が接触したカ所が選択的に研磨されるため高度な平坦化を行なうことができる等、多くの優れた特徴を有する。

【0012】本発明に用いられる活性光線は、光触媒性能を有する研磨材を励起させるのに必要なエネルギー（物質のバンドギャップに相当するエネルギーより高いエネルギー、すなわちそのエネルギーに相当する波長より短い波長の光）を有するものであれば何でも良い。例えば光触媒として最も一般的に用いられる酸化チタンの場合、通常400nmより短い波長を持つ光が用いられる、このような波長の光を有する光源としては、例えばキセノン灯、キセノン・水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト、メタルハライドランプ、太陽光等が挙げられる。活性光線の照射は、実質的に研磨が開始される前に該研磨用組成物に対し行われることが必要であり、このうち研磨をしている最中、もしくは研磨基材上に導入される直前に行われることが好ましい。

【0013】本発明における金属膜研磨用組成物には酸を含有してもよく、用いる酸の種類や得られるスラリーのPHにより金属膜の研磨性能を制御することができる。含有される酸としては公知の無機酸、例えば硫酸、リン酸、硝酸等、または公知の有機酸、例えばシュウ酸、酢酸等が挙げられるが、このうち好ましくは硫酸が挙げられる。研磨用組成物のスラリーPHは、通常約7

6

(3)

(4)

以下、好ましくは約5以下で使用される。また、本発明には必要に応じて酸化剤を含有しても良い。酸化剤の使用により、オーバーエッチングを引き起こさない範囲で金属膜の研磨速度を向上させたり、研磨された金属膜の不均一な溶出を防止することが期待される。含有させる酸化剤としては、公知の酸化剤、例えば過酸化水素、過塩素酸、過塩素酸塩、ヨウ素酸、ヨウ素酸塩、過硫酸、過硫酸塩等を挙げることができる。

【0014】本発明の金属膜研磨用組成物は、基本組成として光触媒性能を有する研磨材を水に分散させたスラリー状で用いられる。スラリー状にする分散方法としては、例えばホモジナイザー、超音波、湿式媒体ミル等による分散方法が挙げられる。スラリー濃度（金属膜研磨用組成物中の研磨材の含有量）は、通常約1~30重量%である。必要に応じてポリカルボン酸アンモニウム等の公知の分散剤やエタノール、n-プロパノール、isopropanol、エチレングリコール、グリセリン等の水溶性アルコール、またアルキルベンゼンスルホン酸塩等の界面活性剤やエチレンジアミン四酢酸塩、グルコン酸塩等のキレート化剤を添加することもできる。

【0015】このようにして調整された本発明の金属膜研磨用組成物は、半導体基板上に形成された金属膜の研磨、平坦化に適用される。研磨対象となる半導体基板上の金属膜は、公知の配線用、プラグ用、コンタクトメタル層用、バリアーメタル層用金属膜であり、例えばアルミニウム、銅、タングステン、チタニウム、タンタル、アルミニウム合金、銅合金、窒化チタニウム、窒化タンタル等からなる群より選ばれる金属膜等が挙げられる。特に表面硬度が低く、傷やディッシングといった欠陥が生じ易い銅および銅合金からなる金属膜への適用が推奨される。

【0016】本発明の半導体基板上の金属膜の平坦化方法は、上述した光触媒性能を有する研磨材と水を必須成分とする研磨用組成物を、使用に当り活性光線を照射し、半導体基板上の金属膜を研磨、平坦化することを特徴とする。以下、金属膜の平坦化方法について説明する。図1(C)に示すように、配線用の金属膜5を埋め込むことにより得られた半導体基板について、図1

(D)に示すように溝または開口部以外の余分な金属膜を光触媒性能を有する研磨材と水を含んでなる金属膜研磨用組成物を用いて研磨することにより、金属膜を取り除き平坦化する。

【0017】本発明の半導体基板上の金属膜の平坦化方法を行うに際して、光触媒性能を有する研磨材を含有してなる金属膜研磨用組成物に活性光線を照射することが重要である。活性光線は、光触媒性能を有する研磨材を励起させるのに十分なエネルギーを有するものであれば何でも良く、通常キセノン灯、キセノン・水銀灯、高圧

7

水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト、メタルハライドランプ、太陽光等が用いられる。

また、光触媒性能を有する研磨材への活性光線の照射は、研磨が行われている最中、もしくは研磨基材上に導入される直前に行われることが所望の性能を得る上で好ましい。

【0018】本発明の半導体基板の製造方法は、シリコン基板等の半導体基板上の金属膜を、光触媒性能を有する研磨材と水を必須成分とする金属膜研磨用組成物を用いて研磨することを特徴とする。以下、半導体基板の製造方法について説明する。初めに、図1(A)のようにシリコン基板等の半導体基板上に絶縁膜2を形成した後、フォトリソグラフィ法およびエッチング法で絶縁膜2に金属配線用の溝、あるいは接続配線用の開口部を形成する。次に図1(B)に示すように、絶縁膜2に形成した溝あるいは開口部にスパッタリングやCVD等の方法により窒化チタニウム(TiN)、窒化タンタル(TaN)等よりなるバリヤー金属層3を形成する。次に図1(C)に示すように、厚みが絶縁膜2に形成した溝または開口部の高さ以上となるように配線用の金属膜4を埋め込む。次に図1(D)に示すように、溝または開口部以外の余分な金属膜を光触媒性能を有する研磨材と水を必須成分とする金属膜研磨用組成物を用いて研磨する方法により取り除く。さらに、上記の方法を必要回数繰り返すことにより、電子部品として多層配線構造を有する半導体基板を得ることができる。なお、このように半導体基板の製造に際し半導体基板上の金属膜の研磨には、上述した金属膜研磨用組成物または金属膜の平坦化方法を適用すれば良い。

【0019】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。＜光触媒性能を有する研磨材の調整＞研磨材A：還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にフュームドシリカ粉体(AEROSIL50/日本アエロジル(株)：平均粒子径20nm(カタログ値))30gにイソプロパノール120gを添加し、攪拌下30℃に昇温した。これにチタンテトライソプロポキシド8gをイソプロパノール32gに溶解した溶液を30℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに大気開放系で30℃にて3時間攪拌を続けた。得られた反応液からイソプロパノールを乾燥除去した後、電気炉中にて空気存在下400℃で5時間焼成する事によりアナターゼ型酸化チタン複合シリカ粉体を得た。

【0020】研磨材B：還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にアナターゼ型酸化チタン粉体(ST-01/石原産業(株)：平均結晶子径7nm(カタログ値))30gにトルエン120gを添加し、攪拌下50℃に昇温した。これにメチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(KF9901/信越化学(株)：ヒドロシル基7.14mmol/g

8

(カタログ値))8gをトルエン32gに溶解した溶液を50℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに50℃にて3時間攪拌を続けた後冷却した。この時、メチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(KF9901)の反応に伴い生成した水素ガス量は24℃において530mlであった。得られたシリコーン変性光触媒酸化チタン粉体のトルエン分散体からトルエンを乾燥除去した後、電気炉中にて空気存在下500℃で2時間焼成する事によりシリカ複合酸化チタン粉体を得た。

【0021】＜低結晶性微細セルロースの調整＞木材パルプを65重量%硫酸に、パルプ含量が4重量%となるように-5℃で溶解し、このセルロース/硫酸溶液を2.7倍量の水の中に強力攪拌下において注ぎ、セルロースを析出させた。得られたフレーク状のセルロース分散液を80℃で40分間加水分解した後、ろ過、水洗してペースト状のセルロース微粒子の水分散体を得た。次いでこのゲル状物にイオン交換水を加えセルロース濃度4.0重量%とした後、ブレンダーを用い15,000rpmで5分間、さらに超高圧ホモジナイザーを用い処理圧力1,750kg/cm²で4回処理して透明度の高いゲル状のセルロース分散体を得た。これにより得られたセルロースの平均粒子径は0.24μm、セルロース粒子のセルロースI型結晶成分およびセルロースII型成分の分率は、それぞれ0.03および0.16であった。

【0022】

【実施例1】酸化チタン(商品名：二酸化チタンP25、日本アエロジル社製)を研磨材として、研磨材濃度が5重量%になるように水と混合した後、攪拌機および超高圧ホモジナイザーを用いて分散させ、その後さらにPHが3になるように硫酸を加えることにより金属膜研磨用スラリーを調整した。このスラリーを用い、銅膜、窒化タンタル膜およびシリコン酸化膜のそれぞれについて研磨を行い、下記に示す一連の研磨性能評価を実施した。研磨は、加工圧力300g/cm²、定盤回転数200rpm、研磨布にIC1400(商品名、ロデールニッタ社製)を用いた条件で行われ、スラリーはキセノン灯で照射後プラテン上に供給した。評価結果を表1に示す。

【0023】

【実施例2】上記の方法で得られた光触媒性能を有する研磨材A(平均粒子径0.8μm)を、その濃度が5重量%になるように水と混合した後、セルロース濃度がスラリー全量に対し1.5wt%になるように上記で調整した低結晶性微細セルロースを加え、超高圧ホモジナイザーにより微分散化処理を行った。次いでこれに、PHが4になるように硫酸を加えて金属研磨用スラリーを調整した。このスラリーを用い、実施例1と同様にして研磨性能の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0024】

【実施例3】研磨材B（平均粒子径0.5 μ m）を用いる以外は実施例2と同様にして研磨スラリーを調整し、それを用いて研磨性能の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0025】

【比較例1】酸化アルミニウム粉末を研磨材として、その濃度が10重量%になるように水と混合した後、攪拌機および超高压ホモジナイザーを用いて分散させた。次いで10重量%硝酸鉄九水合物水溶液を上記分散液と同重量加え、研磨材濃度が5重量%の金属研磨用スラリーを調整した。このスラリーを用い、実施例1と同様にして研磨性能の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0026】＜研磨性能の評価＞

・研磨レートの測定：研磨前後の各膜厚の変化を研磨時間で除することにより算出した。

・段差平滑性の評価：シリコンウェハー上にまず0.2 μ m厚の銅膜を形成し、さらにその上に部分的に0.3 μ mの銅膜を形成することで、段差を有する銅膜の基板を作成した。上記で求めた各研磨レートから、0.3 μ mの銅膜を研磨するのに要する時間だけ研磨した後、基板上の段差を測定することにより段差平滑性を評価した。

・表面欠陥（スクラッチ）評価：研磨後ウェハーを洗浄、乾燥し、暗室にてスポットライトを当て、目視でスクラッチの有無を判定した。

・ディッシング評価：ディッシング発生の原因である、*

*ウェットエッチング性を評価することにより、ディッシング特性の代替評価とした。すなわち、銅膜付きウェハーを一定時間スラリーに浸漬し、浸漬前後の膜厚変化を測定し、それを浸漬時間で除することでエッチング速度を求め、下記基準により評価した。

【0027】

◎：エッチング速度0.5nm/分未満

○：エッチング速度0.5～1nm/分

△：エッチング速度1～10nm/分

×：エッチング速度10nm/分超

・スラリー粒子の分散安定性：室温に1ヶ月放置した後、スラリー中の研磨粒子の分散性を目視にて評価した。

○：粒子の沈降もなく分散性良好

×：粒子の沈降あるいは濃度むらあり

【0028】表1に示した結果から、本発明の研磨用組成物は、酸化膜に対して銅膜や窒化タンタル膜の研磨速度が大きく、また段差平坦化性にも優れていることがわかる。さらに、スクラッチやディッシングといった欠陥の発生もなく、スラリー中での研磨粒子の分散安定性にも優れていることがわかる。この他、酸化剤を添加したものは室温保存中、次第に着色が進み組成の変質が見られたが、本発明の組成物は色調変化など組成物中成分の分解などによると考えられる変化は一切認められなかった。

【0029】

【表1】

	研磨材	添加剤	研磨レート[nm/分]			研磨後の段差 [μ m]	スクラッチ	ディッシング 評価	粒子分散安定性
			Cu膜	TaN膜	SiO ₂ 膜				
実施例1	酸化チタン	—	320	300	15	<0.1	無	◎	○
実施例2	研磨材A	低結晶性微細セルローズ	280	265	12	<0.1	無	◎	○
実施例3	研磨材B	低結晶性微細セルローズ	270	258	11	<0.1	無	◎	○
比較例1	酸化アルミニウム	硝酸鉄九水合物(酸化剤)	303	288	42	0.25	有	△	×

【0030】

【発明の効果】本発明の金属膜研磨用組成物は、光触媒性能を有する研磨材を主成分とし、必要に応じて低結晶性微細セルローズを含有することにより、高速にCu膜とバリアーメタルのTaN膜を研磨し得、かつ金属膜／絶縁膜の研磨選択性に優れる。さらには、研磨材自体が化学研磨作用を有するために、段差平坦化性能にも優れ

ると共に、良好な粒子分散性からスクラッチ、ディッシング等の欠陥の発生も抑制できるという半導体基板上の金属膜を研磨する上で極めて有用な性能を有する材料を見出したものであり、産業上の利用価値は甚だ大きなものである。

【図面の簡単な説明】

CMP技術を用いた金属配線の形成例を示す概略断面図

【図1】

【符号の説明】

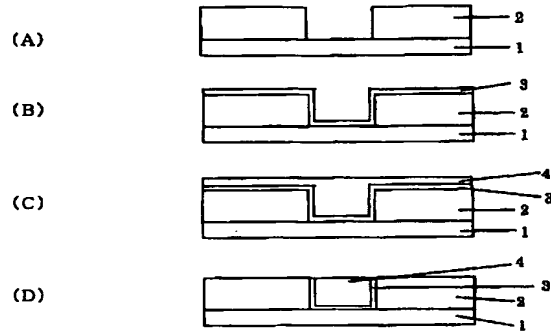
1 半導体基板

* 2 絶縁膜

3 バリヤーメタル層

* 4 金属膜

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
H01L 21/3205

識別記号

FI
H01L 21/88

テームコード (参考)
K

Fターム (参考) 3C047 FF08 GG15
3C058 AA07 CA01 CB01 CB03 DA02
DA12
5F033 HH08 HH09 HH11 HH12 HH18
HH19 HH21 HH32 HH33 JJ08
JJ09 JJ11 JJ12 JJ18 JJ19
JJ21 JJ32 JJ33 MM01 MM12
MM13 NN06 NN07 PP06 PP15
QQ48 QQ50 XX01